ANTISTATIC AGENT AND ANTISTATIC RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP10338740

Publication date:

1998-12-22

Inventor:

KAWARADA YUKIHIKO; YAMAZAKI TETSUYA

Applicant:

DAINIPPON INK & CHEMICALS

Classification:

- international:

C08G63/12; C08G63/00; (IPC1-7): C08G63/12

- european:

Application number: JP19970198419 19970724

Priority number(s): JP19970198419 19970724; JP19970089397 19970107

Report a data error here

Abstract of JP10338740

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an excellent addition type antistatic agent useful for thermoplastic resins and does not deteriorating the transparency of the thermoplastic resins to be mixed, by including a polyetherester having a condensed polycyclic hydrocarbon skeleton in the molecular structure. SOLUTION: This antistatic agent comprises a polyetherester containing a condensed polycyclic hydrocarbon skeleton such as a naphthalene skeleton in the molecular structure, preferably having a sodium solfonate group [e.g. a group of the formula: SO3 M (M is an alkali metal or alkaline earth metal)] and further preferably having a number-average mol.wt. of 1,000-1,000,000. The polyetherpolyester is obtained e.g. by the reaction of (A) a polybasic carboxylic acid having a condensed polycyclic hydrocarbon skeleton or its ester, (B) a diol containing a polyalkylene oxide skeleton, (C) an alkylene glycol and, if necessary, (D) a sulfonated phthalic acid metal salt or its ester as essential components.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-338740

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 63/12

識別記号

FΙ

C 0 8 G 63/12

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平9-198419

(22)出顧日

平成9年(1997)7月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-89397

(32)優先日

平9(1997)4月8日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 川原田 雪彦

千葉県佐倉市大崎台1-27-1

(72)発明者 山崎 哲也

千葉県千葉市花見川区朝日ヶ丘2646-1-

1 - 816

(74)代理人 弁理士 髙橋 勝利

(54) 【発明の名称】 帯電防止剤及び帯電防止性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 帯電防止効果、その持続性に優れ、かつ、透 明熱可塑性樹脂に配合しても透明性を損なわない帯電防 止剤を提供する。

【解決手段】 ポリ (エチレンオキシド) グリコール と、ナフタレンジカルボンエステルと、5-スルホイソ フタル酸エステルナトリウム塩と、エチレングリコール とを反応して得られるポリエーテルエステルを帯電防止 剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子構造中に縮合多環炭化水素骨格を含有するポリエーテルエステルを有することを特徴とする帯電防止剤。

【請求項2】 縮合多環炭化水素骨格がナフタレンである請求項1記載の帯電防止剤。

【請求項3】 ポリエステルエーテルの分子構造中に、 スルホン酸金属塩を有している請求項1又は2記載の帯 電防止剤。

【請求項4】 ポリエーテルエステルの数平均分子量が 10 1,000~1,000,000である請求項1、2又は3記載の帯電防止剤。

【請求項5】 ポリエーテルエステルが、

(a 1)縮合多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸若しくはそのエステル.

(a2)ポリアルキレンオキシド骨格含有ジオール、及び、

(a3) アルキレングリコール

を必須成分として反応させて得られるものである請求項 1、2又は4記載の帯電防止剤。

【請求項6】 ポリエーテルエステルが、

(a1)縮合多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸若しくはそのエステル、

(a2) ポリアルキレンオキシド骨格含有ジオール、

(a3) アルキレングリコール、及び、

(a4) スルホン化フタル酸金属塩

を必須成分として反応させて得られるものである請求項 3又は5記載の帯電防止剤。

【請求項7】 ポリアルキレンオキシド骨格含有ジオール(a2)が、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、または、ビスフェノール類のポリ(アルキレンオキシド)グリコール付加物である請求項5又は6記載の帯電防止剤。

【請求項8】 請求項1~6のいずれか1つに記載の帯電防止剤と、熱可塑性樹脂を必須成分とすることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【請求項9】 帯電防止剤の含有率が、1~30重量% である請求項7記載の帯電防止性樹脂組成物。

【請求項10】 熱可塑性樹脂が、透明性熱可塑性樹脂である請求項8又は9記載の帯電防止性樹脂組成物。

【請求項11】 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂またはスチレン系樹脂である 請求項10記載の帯電防止性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止効果、帯 電防止効果の持続性、及び、透明性において著しく良好 な帯電防止剤及びそれを含有してなる帯電防止性樹脂組 成物に関する。

[0002]

2

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、一般に軽量で成形加工 性に優れ、また、耐熱性、機械物性、電気的性質にも優 れ、その上美観に優れるため、電気製品のハウジング 材、電気部品材、自動車部品、包装材料等各種用途に多 量に使用されている。しかし、熱可塑性樹脂は、帯電防 止性に劣るため、それを使った製品に静電気によりホコ リが付着し易く美観を損ねたり、あるいは、帯電した静 電気により電気製品、電装機器及び自動車駆動装置が誤 作動したりする欠点を有している。これらの欠点を改善 するために、通常、各種の帯電防止剤を、特にその持続 効果の高い永久帯電防止剤を熱可塑性系樹脂に添加する ことが為されている。この様な永久帯電防止剤として は、例えば、ポリ (アルキレンオキシド) グリコールと モノグリコールと芳香族ジカルボン酸とを反応させて得 られる、所謂ポリエーテルエステル系帯電防止剤、或 は、ポリ (アルキレンオキシド) グリコールとポリアミ ドとアジビン酸とを反応させて得られる、所謂ポリエー テルエステルアミドが知られている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の 永久帯電防止剤を用いた場合、透明性の熱可塑性樹脂に 配合した場合、成形品の透明性が著しく損なわれ、更 に、帯電防止効果も十分発現されず、前記の諸問題を依 然有しているものであった。

【0004】本発明が解決しようとする課題は、添加する熱可塑性樹脂の透明性を損なわず、更に、熱可塑性樹脂用の添加型の帯電防止剤として、従来になく帯電防止効果に優れた帯電防止剤、および、透明性又は帯電防止効果に著しく優れ、また、帯電防止効果の持続性も良好な帯電防止性樹脂組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、ポリエーテルエステル系の帯電防止剤において、その分子構造中に縮合多環炭化水素骨格を導入することにより、帯電防止効果の持続性及び透明性が著しく良好になり、更に、分子構造中にスルホン酸金属塩を導入することにより、従来にない帯電防止効果を発現することを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、分子構造中に縮合多環炭化 40 水素骨格を含有するポリエーテルエステルを有すること を特徴とする帯電防止剤、及び、該帯電防止剤と、熱可 塑性樹脂とを必須成分とすることを特徴とする帯電防止 性樹脂組成物に関する。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明の帯電防止剤として使用されるポリエーテルエステルは、その骨格中に縮合多環炭化水素骨格を有することを特徴としている。ここで、縮合多環炭化水素骨格とは、特に制限されるものではないが、例えば、ナフタレン、ペンタレン、インデン、ナフ50 タレン、アズレン、ヘブタレン、ビフェニレン、インダ

セン、アセナフチレン、フルオレン、フェナレン、フェ ナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェ ナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピ レン、クリセン、ナフタセン、プレイアンデン、ビセ ン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等が挙げられ る。これらのなかでも特に透明性の効果が顕著である点 からナフタレンが好ましい。

【0008】また、該ポリエーテルエステルは、更に、 分子構造中に、スルホン酸金属塩を導入することによ り、従来になく優れた帯電防止効果を発現させることが 10 できる。この様なスルホン酸金属塩は、具体的には下記 式1で表されるものが挙げられる。

[0009]

【式1】-SO3M 式1

ことで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であ り、特に、Na、K、Li、Mg、Ca等が好ましい。 【0010】とのスルホン酸金属塩の含有量は特に制限 されるものではないが、分子中に0.1~10%の割合 で含有されることが帯電防止効果の点から好ましい。

【0011】また、ポリエーテルエステル構造中のポリ エーテル構造部位は、特に限定されるものではなく、ポ リエチレンオキシド構造単位、ポリー1、2-プロピレ ンオキシド構造単位、ポリー1、3-プロピレンオキシ ド構造単位、ポリテトラメチレンオキシド構造単位、ポ リーヘキサメチレンオキシド構造単位、エチレンオキシ ドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重 合構造単位、及び、エチレンオキシドとテトラヒドロフ ランのブロックまたはランダム共重合構造単位等のポリ エーテル構造単位、或は、ビスフェノール類の末端水酸 基に上記ポリエーテル構造単位が結合したビスフェノー 30 法が挙げられる。 ル類のポリ(アルキレンオキシド)グリコール付加構造 単位が挙げられる。ここで用いられるビスフェノール類 としては、特に制限されるものではなく、例えばピスフ ェノールA、ピスフェノールS、臭素化ピスフェノール A、4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、 ピス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ピス(4-ヒ ドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキシフ ェニル) アミンなどが挙げられるが、なかでもビスフェ ノールAが好ましい。

【0012】この様な、ポリエーテルエステル中のポリ 40 エーテル単位又はポリ(アルキレンオキシド)グリコー ル付加構造単位の含有量は特に制限されるものではない が、帯電防止効果の点から原料成分重量比率で10~9 ○重量%となる範囲であることが好ましい。10重量% 以上においてポリエーテルエステルの帯電防止効果が著 しく良好となり、一方、90重量%以下の場合には得ら れるポリエーテルエステルの機械的性質や耐熱性が良好 となる。特にとれらのバランスに優れる点から40~8 0重量%の範囲が好ましい。

テル構造部位は、原料となるカルボキシル基含有化合物 と、前記ポリエーテル構造部位及びその他のグリコール 等のグリコール成分とによって形成されるエステル構造 をいう。このエステル構造の含有量としては特に制限さ れるものではないが、例えば、原料成分重量比率で、カ ルボキシル基含有化合物が3~80重量%となる割合で 用いられることが好ましい。3重量%以上によりポリエ ーテルエステルの機械的性質や耐熱性が良好となり、一 方、80重量%以下の場合には得られるポリエーテルエ ステルの帯電防止効果が良好となる。特にこれらのバラ ンスに優れる点から10~60重量%の範囲が好まし 41

【0014】また、この様なポリエーテルエステルの分 子量は特に制限されるものではないが、帯電防止剤とし ての分散性、帯電防止効果及び透明性の点から数平均分 子量1,000~1,000,000、特に好ましくは 10,000~500,000であることが好ましい。 【0015】この様なポリエーテルエステルは、特にそ の製造方法が限定されるものではないが、例えば、(a 1)縮合多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸若し くはそのエステル、(a2)ポリアルキレンオキシド骨 格含有ジオール、及び、(a3)アルキレングリコール を必須成分として反応させる方法が挙げられる。また、 更に、帯電防止効果を改善すべく、スルホン酸金属塩を 導入する場合、(al)縮合多環炭化水素骨格を有する 多価カルボン酸若しくはそのエステル、(a2)ポリア ルキレンオキシド骨格含有ジオール、(a3)アルキレ ングリコール、及び、(a4)スルホン化フタル酸金属 塩若しくはそのエステルを必須成分として反応させる方。

【0016】ここで用いられる縮合多環炭化水素骨格を 有する多価カルボン酸誘導体若しくはそのエステル(a 1)としては、特に制限されるものではないが、例え ば、二価、三価および四価以上の縮合多環炭化水素骨格 を有するカルボン酸およびカルボン酸無水物またはこれ ら縮合多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸のエス テルの一種単独または二種以上の混合物であることが好 ましく、更に、その多価カルボン酸を構成する総炭素原 子数は10~100であることが帯電防止効果および透 明性の点から好ましい。

【0017】この様な縮合多環炭化水素骨格を有する多 価カルボン酸誘導体若しくはそのエステル(al)とし て具体的には、二価カルボン酸としてはペンタレンー 1,6-ジカルボン酸、インデン-4,7-ジカルボン 酸、ナフタレン-2,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アズレン-2,5-ジカルボン 酸、ヘプタレン・1,7-ジカルボン酸、ビフェニレン -1,5-ジカルボン酸、as-インダセン-2,6-ジ カルボン酸、s-インダセン-1, 7-ジカルボン酸、ア 【0013】また、ポリエーテルエステルにおけるエス 50 セナフチレン-3,8-ジカルボン酸、フルオレン-

5.5-1.6

117

1,8-ジカルボン酸、フェナレン-4,8-ジカルボ ン酸、フェナントレン-1,6-ジカルボン酸、アント ラセン-1,8-ジカルボン酸、フルオランテン-6, 7-ジカルボン酸、アセフェナントリレン-3,8-ジ カルボン酸、アセアントリレン-3,7-ジカルボン 酸、トリフェニレン-2、10-ジカルボン酸、ピレン -1.6-ジカルボン酸、クリセン1,7-ジカルボン 酸、ナフタセン-1、5-ジカルボン酸、プレイアンデ ン2.5-ジカルボン酸、ビセン-2,8-ジカルボン 酸、ペリレン-2、8-ジカルボン酸、ペンタフェンー 5, 11-ジカルボン酸、ペンタセン2, 6-ジカルボ ン酸等、およびこれらのジカルボン酸無水物、アルキル 核置換カルボン酸、ハロゲン核置換カルボン酸等が挙げ **られる。**

【0018】三価カルボン酸としてはペンタレン-1. 4,6-トリカルボン酸、インデン-3,4,7-トリ カルボン酸、ナフタレン-2,5,7-トリカルボン 酸、ナフタレン-2, 4, 6-トリカルボン酸、アズレ ン-2,5,7-トリカルボン酸、ヘブタレン-1, 3, 7-トリカルボン酸、ピフェニレン-1, 3, 5-トリカルボン酸、as-インダセン-2, 4, 6-トリカ ルボン酸、s-インダセン-1,3,7-トリカルボン 酸、アセナフチレンー3、6、8-トリカルボン酸、フ ルオレン-1、5、8-トリカルボン酸、フェナレン-2. 4. 8-トリカルボン酸、フェナントレン-1, 6,8-トリカルボン酸、アントラセン-1,5,8-トリカルボン酸、フルオランテン-4,6,7-トリカ ルボン酸、アセフェナントリレン-3,6,8-トリカ ルボン酸、アセアントリレン-3,5,7-トリカルボ ン酸、トリフェニレン-2,6,10-トリカルボン 酸、ピレン-1,3,6-トリカルボン酸、クリセン 1, 4, 7-トリカルボン酸、ナフタセン-1, 3, 5 - トリカルボン酸、プレイアンデン2,5,8-トリカ ルボン酸、ピセンー2,5,8-トリカルボン酸、ペリ レン-2, 4, 8-トリカルボン酸、ペンタフェンー 5, 11, 14-トリカルボン酸、ペンタセン2, 6, 14-トリカルボン酸等、およびこれらのトリカルボン 酸無水物、アルキル核置換カルボン酸、ハロゲン核置換 カルボン酸等が挙げられる。四価カルボン酸としてはペ ンタレン-1,2,4,6-テトラカルボン酸、インデ ン-2.3.4.7-テトラカルボン酸、ナフタレン-2, 3, 5, 7 - テトラカルボン酸、ナフタレン <math>-2,4, 6, 7-テトラカルボン酸、アズレン-2, 3, 5. 7-テトラカルボン酸、ヘプタレン-1.3,4, 7-テトラカルボン酸、ビフェニレン-1, 3, 5, 7- テトラカルボン酸、as-インダセン-2, 4, 6, 7 -テトラカルボン酸、s-インダセン-1,2,3,7-テトラカルボン酸、アセナフチレン-3,4,6,8-テトラカルボン酸、フルオレン-1,2,5,8-テト ラカルボン酸、フェナレン-2, 3, 4, 8-テトラカ 50 テル等が挙げられる。これらのなかでもやはり重合性、

ルボン酸、フェナントレン-1,2,6,8-テトラカ ルボン酸、アントラセン-1,5,6,8-テトラカル ボン酸、フルオランテン-4,5,6,7-テトラカル ボン酸、アセフェナンテトラレン-2,3,6,8-テ トラカルボン酸、アセアンテトラレン-3,4,5,7 - テトラカルボン酸、テトラフェニレン - 2, 3, 6, 10-テトラカルボン酸、ピレン-1,3,6,7-テ トラカルボン酸、クリセン1,4,7,8-テトラカル ボン酸、ナフタセン-1,2,5,7-テトラカルボン 酸、プレイアンデン2,5,8,9-テトラカルボン

酸、ピセン-2,5,7,8-テトラカルボン酸、ベリ レン-2、4、5、8-テトラカルボン酸、ペンタフェ ン-5, 11, 12, 14-テトラカルボン酸、ペンタ セン2、3、6、14ーテトラカルボン酸等、およびこ れらのテトラカルボン酸無水物、アルキル核置換カルボ ン酸、ハロゲン核置換カルボン酸等が挙げられる。これ らは単独で用いてもよいし、また、2種以上を併用して

【0019】これらの中で、重合性、色調および物性の 20 点からナフタレン骨格を有する多価カルボン酸が好まし く 特にナフタレン-2、6-テトラカルボン酸が好ま しい。また、ナフタレン-1,2,5-トリカルボン 酸、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸な どの三価以上のナフタレン骨格を有する多価カルボン酸 を併用すると、目的とするポリエーテルエステルの分子 量を容易に上げることができ好ましい。

【0020】次に縮合多環炭化水素骨格を有する多価カ ルボン酸のエステルとは、前記縮合多環炭化水素骨格を 有する多価カルボン酸のモノエステル体、ジエステル体 30 およびトリ、テトラエステル体などの多価カルボン酸の 一部または全部がエステル化された化合物で、具体的に はナフタレン-2、6-ジカルボン酸モノメチル、ナフ タレン-2.6-ジカルボン酸モノエチル、ナフタレン -2,6-ジカルボン酸モノプロピル、ナフタレン-2. 6-ジカルボン酸ジメチル、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジエチル、ナフタレン-2,6-ジカルボ ン酸ジプロピル、アズレン-2,5,7-トリカルボン 酸ジメチル、ヘプタレン-1,3,7-トリカルボン酸 ジエチル、ピフェニレン-1,3,5-トリカルボン酸 40 トリメチル、as-インダセン-2, 4, 6-トリカルボ ン酸トリプロピル、ピフェニレン-1,3,5,7-テ トラカルボン酸モノエチル、as-インダセン-2, 4, 6. 7-テトラカルボン酸ジプロピル、アセナフチレン -3,4,6,8-テトラカルボン酸テトラエチル、フ ルオレン-1,2,5,8-テトラカルボン酸モノブロ ピル、フェナレン-2,3,4,8-テトラカルボン酸 ジメチル、フェナントレン-1,2,6,8-テトラカ ルボン酸ジエチル、アントラセン-1,5,6,8-テ トラカルボン酸テトラメチル等の多価カルボン酸のエス 色調および物性の点からナフタレン骨格を有する多価カ ルボン酸エステルが好ましく、特にナフタレンジカルボ ン酸のエステルが好ましい。

【0021】また、上記した縮合多環炭化水素骨格を有 する多価カルボン酸のエステルにおいては、メチルエス テルやエチルエステルなどの炭素原子数が6以下の低級 アルキルエステルが好ましい。

【0022】また、本発明の帯電防止剤において、縮合 多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸誘導体若しく はそのエステル (a l) は、ポリエーテルエステルを構 10 成する各原料の比率で3~80重量%となる割合で用い られることが好ましい。3重量%以上によりポリエーテ ルエステルの機械的性質や耐熱性が良好となり、一方8 0重量%以下の場合には得られるポリエーテルエステル の帯電防止効果が良好となる。特にこれらのバランスに 優れる点から10~60重量%の範囲が好ましい。

【0023】次に、ポリアルキレンオキシド骨格含有ジ オール(a2)としては、特に限定されるものではない が、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールまたはビス フェノール類のポリ(アルキレンオキシド)グリコール 20 付加物であることが帯電防止効果、機械的強度の点から 好ましい。

【0024】ポリ (アルキレンオキシド) グリコールと しては、ポリ (エチレンオキシド) グリコール、ポリ (1,2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ

(1, 3-プロピレンオキシド) グリコール、ポリ (テ トラメチレンオキシド) グリコール、ポリ (ヘキサメチ レンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロビ レンオキシドのブロックまたはランダム共重合体および エチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまた 30 はランダム共重合体などが挙げられる。これらは単独で 使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0025】また、ビスフェノール類のポリ(アルキレ ンオキシド)グリコール付加物におけるビスフェノール 類としては、特に制限されるものではなく、例えばビス フェノールA、ピスフェノールS、臭素化ピスフェノー ルA、4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィ ド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 -ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-ヒドロキ シフェニル) アミンなどが挙げられるが、なかでもピス 40 フェノールAが好ましい。

【0026】 これらのポリ (アルキレンオキシド) グリ コールの中でも、特に、帯電防止効果が優れることか ら、該グリコールを構成するアルキレンオキシド構造単 位において炭素原子数2~4のものが好ましく、具体的 には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2 - ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド等をアル キレンオキシド構造単位として有していることが好まし

一の構成部分から成っていてもよいし、上掲した例示化 合物の如く、異なる複数の構成部分からなっていてもよ いが、特に帯電防止効果からは、エチレンオキシドを構 成成分として含有することが好ましい。具体的には、エ チレンオキシド鎖の含有率(ポリ(アルキレンオキシ ド) グリコールの分子量に対するエチレンオキシド基部 分の分子量の比率)が10重量%以上含有するものが帯 電防止効果の点から好ましく、特にポリ(エチレンオキ シド)グリコールが好ましい。

【0028】また、ピスフェノール類のポリ(アルキレ ンオキシド)グリコール付加物は、特に帯電防止効果並 びに機械的特性の点から数平均分子量が400~20 0.000のものが好ましい。即ち、数平均分子量40 0以上にすることにより帯電防止効果がより顕著に向上 し、また、数平均分子量が200、000以下の場合に は、得られるポリエーテルエステルの機械的性質が良好 なものとなる。これらのバランスに優れる点から特に数 平均分子量500~9,000の範囲が好ましい。

【0029】また、ピスフェノール類のポリ(アルキレ ンオキシド)グリコール付加物は、ポリエーテルエステ ルを構成する各原料の比率で10~90重量%となる割 合で用いられることが好ましい。10重量%以上により ポリエーテルエステルの帯電防止効果が著しく良好とな り、一方、90重量%以下の場合には得られるポリエー テルエステルの機械的性質や耐熱性が良好となる。特に これらのバランスに優れる点から40~80重量%の節 囲が好ましい。

【0030】次に、本発明においてはアルキレングリコ ール(a3)の併用により、帯電防止効果および機械的 強度が著しく改善される。この様なアルキレングリコー ル(a3)としては、例えばエチレングリコール、プロ ピレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、2-ブチレングリコール、トリメ チレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレ ングリコール、2-メチル-1,3-プロピレングリコ ール、トリエチレングリコール、オクタメチレングリコ ール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール等のアルキレングリコール類が 挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、機械的強度 が優れることから、炭素原子数2~8のグリコールが好 ましく、特に、エチレングリコールが好ましい。

【0031】本発明におけるポリエーテルエステルにお いてエステルを形成するカルボン酸成分は、特に制限さ れないが、前述の縮合多環炭化水素骨格を有する多価カ ルボン酸誘導体若しくはそのエステル(al)に加え、 更に、その他のカルボキシル基含有化合物として、多価 カルボン酸金属塩若しくはそのエステルを併用すること が帯電防止性能に優れる点から好ましい。この多価カル 【0027】また、アルキレンオキシド構造単位は、単 50 ボン酸金属塩若しくはそのエステルとして、特に、スル

ホン化フタル酸金属塩若しくはそのエステル(a 4)を 併用することが帯電防止効果が飛躍的に向上する為好ま しい。

【0032】スルホン化フタル酸金属塩若しくはその塩 (a4) としては、特に構造が特定されるものではない が、スルホン化フタル酸金属塩、またはスルホン化フタ ル酸金属塩のモノエステル体およびジエステル体などの スルホン化フタル酸金属塩の一部または全部がエステル 化された化合物が挙げられ、具体的には、スルホテレフ タル酸ナトリウム塩、スルホテレフタル酸カリウム塩、 スルホテレフタル酸マグネシウム塩、スルホテレフタル 酸カルシウム塩、スルホイソフタル酸ナトリウム塩、ス ルホイソフタル酸カリウム塩、スルホイソフタル酸マグ ネシウム塩、スルホイソフタル酸カルシウム塩、スルホ テレフタル酸モノメチルナトリウム塩、スルホテレフタ ル酸モノメチルカリウム塩、スルホテレフタル酸モノメ チルマグネシウム塩、スルホテレフタル酸モノメチルカ ルシウム塩、スルホテレフタル酸ジメチルナトリウム 塩、スルホテレフタル酸ジメチルカリウム塩、スルホテ レフタル酸ジメチルマグネシウム塩、スルホテレフタル 20 酸ジメチルカルシウム塩、スルホイソフタル酸モノメチ ルナトリウム塩、スルホイソフタル酸モノメチルカリウ ム塩、スルホイソフタル酸モノメチルマグネシウム塩、 スルホイソフタル酸モノメチルカルシウム塩、スルホイ ソフタル酸ジメチルナトリウム塩、スルホイソフタル酸 ジメチルカリウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルマグ ネシウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルカルシウム塩 等が挙げられる。

【0033】本発明におけるスルホン化フタル酸エステル金属塩のエステル体としては、メチルエステルやエチルエステルなどの炭素原子数が6以下の低級アルキルエステルであることが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を併用してもよい。

【0034】この様な原料成分を反応させる具体的方法は、特に限定されないが、例えば、(1)縮合多環炭化水素骨格を有する多価カルボン酸誘導体若しくはそのエステル(a1)と、ポリアルキレンオキシド骨格含有ジオール(a2)と、アルキレングリコール(a3)と、必要に応じて多価カルボン酸金属塩若しくはそのエステル(a4)とを、第1段階として常圧下100~200℃で反応を行ない、定量的にエステルが生成したのを見極めて、第2段階として200~300℃に昇温し、かつ減圧下で反応させて、目的のポリエーテルエステルを得る方法

【0035】(2)縮合多環炭化水素骨格を有する多価 ロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレン共重合 カルボン酸誘導体若しくはそのエステル(a1)と、ア 体(AES樹脂)、ABS樹脂とポリカーボネイトのア ロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリアミド系樹脂のアロイ、ボリスチレンとポ ト100~200℃で反応を行ない、定量的にエステル リフェニレンオキサイドのアロイ等のスチレン系樹脂: が生成したのを見極めてから、更にポリアルキレンオキ 50 ポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエ

シド骨格含有ジオール(a2)を添加し、第2段階として200~300℃に昇温し、かつ減圧下で反応させて、目的のポリエーテルエステルを得る方法等が挙げられる。

【0036】上記ポリエーテルエステルの製造方法に用いられる触媒としては、非常に多くの化合物が有効であるが、特に第一段階ではアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酢酸塩、第二段階では亜鉛、マンガン、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、スズ、ジルコニウムの化合物が挙げられる。特にエステル交換反応や重縮合反応等全てに有効な触媒としてテトラアルキルチタネート、蓚酸スズが好ましく用いられる。触媒は通常ポリエーテルエステルの全反応原料に対し0.005~1.0重量%で使用されることが好ましい。

【0037】また、上記ポリエーテルエステルの製造方法においては、ポリエーテルエステルの製造中またはその製造後の任意の時期おいて酸化防止剤を加えることができる。特に、第二段階の重縮合工程に入る時点でポリエステルエラストマーの酸化劣化を防止するため重縮合反応を阻害しない酸化防止剤を加えることが有効である。

【0038】 これらの酸化防止剤としては、リン酸、亜リン酸の脂肪族、芳香族エステルまたはフェノール系誘導体特に高度に立体障害を示す基をもついわゆるヒンダードフェノール類が挙げられる。更に数種の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤を併用するのも好ましい。

[0039]本発明の帯電防止性樹脂組成物は、詳述した本発明の帯電防止剤と熱可塑性樹脂を必須成分とする ことを特徴とする帯電防止性樹脂組成物である。

[0040]本発明の帯電防止性樹脂組成物全体に占める、ポリエーテルエステルの含有率は、特に制限されないが例えば1~30重量%であることが好ましい。即ち、1重量%以上では、帯電防止性樹脂組成物の帯電防止性並びににその持続性が良好なものとなり、また、30重量%以下の場合には樹脂組成物の機械的性質が良好になり好ましい。これらのバランスに優れる点から中でも5~25重量%であることが好ましい。

【0041】本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えばポリスチレン樹脂、ポリメチルスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS樹脂)、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレン共重合体(AES樹脂)、ABS樹脂とポリカーボネイトのアロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリアミド系樹脂のアロイ、ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのアロイ等のスチレン系樹脂:ポリカーボネート樹脂とポリエ

ステル系樹脂のアロイ、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂のアロイ等のポリカーボネート系樹脂;ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリヘキサメチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリヘキサメチレンナフタレンジカルボキシレート等のポリエステル系樹脂;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系樹脂;ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂;ポリフェニレンオキサイド樹脂などが挙10 げられる。

【0042】なかでも帯電防止剤との相溶性に優れ、透明性の改善効果が顕著に現れる点から透明性熱可塑性樹脂が好ましく、更に帯電防止効果の改善効果が顕著となる点からスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

【0043】また、本発明に於いては、帯電防止剤原料として(a4)スルホン化フタル酸金属塩若しくはそのエステルを用いるか、或は、ポリエーテルエステル分子構造中にスルホン酸金属塩を有している場合には、従来20になく極めて優れた帯電防止効果を発現するため、配合する熱可塑性樹脂は非透明性のもの、例えば、ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレン共重合体(AES樹脂)、ABS樹脂とポリカーボネイトのアロイ、ABS樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、ABS樹脂とポリアミド系樹脂のアロイ等であっても好適に使用できる。30

【0044】本発明の帯電防止性樹脂組成物は、十分な 帯電防止性を有しているが、用途によっては、公知の帯 電防止剤を任意の時期に混合してもよい。これらの公知 のイオン性帯電防止剤の代表例としては、

[0045]

【式2】R-SO3M 式2 で表わされる有機スルホン酸金属塩が挙げられる。

【0046】ことで、式2で示される有機スルホン酸金属塩は、Rがアルキル基、またはアルキルアリール基もしくはアリール基およびMがアルカリ金属またはアルカ 40 リ土類金属から構成される有機スルホン酸金属塩であればいかなるものでも良いが、特にRが炭素原子数8~3 0程度のアルキル基またはアルキルアリール基、MがNa、K、Li、Mg、Ca等から選択されるものが好ましい。

【0047】 このような有機スルホン酸金属塩の具体例 キシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、滑剤としては、オクチルスルホン酸ナトリウム、ノニルスル としてパラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、スポン酸ナトリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、ドデ デアロアミド、メチレンピスステアロアミド、エチレンシルスルホン酸ナトリウム、オクタデシルスルホン酸ナ ビスステアロアミド、n - ブチルステアレート、ケトントリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデ 50 ワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、

シルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルカリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸カルシウムなどが挙げられる。

12

【0048】なかでもドデシルベンゼンスルホン酸ナト リウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムが好ましく用い られる。

【0049】また、公知の帯電防止剤として、前記式2で示されるものの他の帯電防止剤としては、例えば、ボリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ボリエチレンオキシド、ボリエーテルアミドイミド、エチレンオキシドーエピハロヒドリン共重合体、メトキシボリエチレングリコール(メタ)アクリレート共重合体等のボリエーテル類、およびその脂肪族エステル等の非イオン性帯電防止剤やテトラアルキルアンモニム塩および4級アンモニウム塩基含有ボリマー等のカチオン系帯電防止剤やアルキルベタインおよびベタイングラフト共重合体等が挙げられる。

【0050】また、本発明の帯電防止性樹脂組成物に対して、式2に代表される公知の帯電防止剤またはその他の帯電防止剤は必ずしも必要でないが、少量添加することにより、ボリエーテルエステルとの相互的作用から帯電防止性能が著しく向上することから好ましい。添加量としては本発明の帯電防止性樹脂組成物全体に対して5重量%以下であることが、樹脂組成物の成形品外観や物性を低下させることなく、帯電防止効果を向上させることができる点から好ましく、更に好ましくは0.1~3重量%の範囲が挙げられる。

【0051】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、更に公 知の添加剤を併用することができる。この公知の添加剤 としては、例えば酸化防止剤として2、6-ジーt-ブ チルー4ーメチルフェノール、2ー(1ーメチルシクロ ヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2、2-メ チレンビス- (4-エチル-6-t-メチルフェノー ル)、4,4'-チオビス-(6-t-ブチル-3-メ チルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、 トリス(ジーノニルフェニル)ホスファイト等が挙げら れ、紫外線吸収剤としてp-t-ブチルフェニルサリシ レート、2,2'-ジヒドロキシー4-メトキシベンゾ フェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-n-オクト キシフェニル) ベンゾトリアゾール等が挙げられ、滑剤 としてパラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ス テアロアミド、メチレンピスステアロアミド、エチレン ビスステアロアミド、n-ブチルステアレート、ケトン

ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド等が挙げられ、 難燃剤として酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほ う酸亜鉛、トリクレジルホスフェート、トリス(ジクロロプロビル)ホスフェート、塩素化バラフィン、テトラブロモブタン、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモビスフェノールA等が挙げられ、着色剤として酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられ、充填剤として炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン繊維等が挙げられる。

【0052】また、ポリアミド、ポリブチレンテレフタ 10 レート、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、塩素化ポリエチレン等の他の熱可塑性樹脂を必要に応じて混合することができる。

【0053】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、更に公 知の相溶化剤を併用することができる。この公知の相溶 化剤としては、例えば非反応型相溶化剤としてスチレン -エチレン-ブタジエンブロック共重合物、ポリエチレ ンーポリメチルメタクリレートブロック共重合物、ポリ エチレンーポリスチレングラフト共重合物、ポリエチレ ンーポリメチルメタクリレートグラフト共重合物、ポリ プロピレンーアクリロニトリルグラフト共重合体等が挙 げられ、反応型相溶化剤としては、無水マレイン酸グラ フトポリプロピレン、スチレン-無水マレイン酸共重合 物、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合物、エ チレンーグリシジルメタクリレート共重合物へのスチレ ングラフト共重合物、エチレンーグリシジルメタクリレ ート共重合物へのメチルメタクリレートグラフト共重合 物、ポリプロピレンーβーヒドロキシエチルメタクリレ ートグラフト共重合物、ポリプロピレンーグリシジルメ タクリレートグラフト共重合物等が挙げられる。

[0054] 本発明の樹脂組成物は、特にその調整方法が限定されるものではないが、例えば本発明の帯電防止剤、熱可塑性樹脂、および必要に応じてスルホン酸金属塩やその他の添加剤成分とを所定量配合し、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の混合機で予備混合した後、押出機、ニーダー、熱ロール、バンバリーミキサー等で溶融混合をすることによって容易に製造できる。[0055]

[実施例]以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以 40下の各例において%および部は、それぞれ重量%および重量部を示す。

【0056】実施例1

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル グリコール等の留出物を除去しながら、210℃にで2 時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルリ (エチレンオキシド) グリコール付加物606部、ナフタレン−2, 6−ジカルボン酸ジメチル375部、5 いで0. 1 mmHgの減圧下で2時間反応させた後、窒素加ースルホイソフタル酸ジメチルナトリウム塩29部、エチレングリコール270部および触媒として酢酸カルシウム2. 0部を仕込み、窒素流入下180℃で2時間か 50 以下これを帯電防止剤Cと称する。この帯電防止剤Cに

1

けて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで 10 mmHgの減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出 物を除去しながら、210℃にて2時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチタネート1.5 部を加え、250℃まで昇温した。次いで0.1 mmHgの減圧下で2時間反応させた後、窒素加圧下ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことによって、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤 Aと称する。

【0057】との帯電防止剤Aの溶融粘度は、レオメーターRDS-II (RHEOMETRIC INC. 製、以下RDSと表記)を用いて、窒素雰囲気下280℃、回転数100rpmで測定したところ、その測定値は304Pa・sであった。

【0058】実施例2

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量3000のビ スフェノールA・ポリ (エチレンオキシド) グリコール 付加物601部、ナフタレン-2、6-ジカルボン酸ジ メチル377部、5-スルホイソフタル酸ジメチルナト リウム塩29部、エチレングリコール274部および触 媒として酢酸カルシウム2.0部を仕込み、窒素流入下 180℃で2時間かけて、メタノールを除去しながら攪 拌を続けた。次いで10mmHgの減圧下で過剰のエチレン グリコール等の留出物を除去しながら、210℃にて2 時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチル チタネート1.5部を加え、250℃まで昇温した。次 いで0.1 mmHgの減圧下で2時間反応させた後、窒素加 圧下ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことに 30 よって、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以 下これを帯電防止剤Bと称する。この帯電防止剤Bにつ いて、実施例1と同様に測定した溶融粘度は308Pa ・sであった。

【0059】実施例3

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量1000のピスフェノールA・ポリ(エチレンオキシド)グリコール 付加物511部、ナフタレン-2、6-ジカルボン酸ジメチル443部、5-スルホイソフタル酸ジメチルナト リウム塩85部、エチレングリコール478部および触 媒として酢酸カルシウム2、8部を仕込み、窒素流入下 180℃で2時間かけて、メタノールを除去しながら攪 拌を続けた。次いで10mmHgの減圧下で過剰のエチレン グリコール等の留出物を除去しながら、210℃にて2 時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチル チタネート1、8部を加え、250℃まで昇温した。次 いで0、1mmHgの減圧下で2時間反応させた後、窒素加 圧下ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことに よって、ペレット状ののポリエーテルエステルを得た。 以下とれた帯電防止剤Cと称する。この帯電防止剤Cに

ついて、実施例1と同様に測定した溶融粘度は158Pa・sであった。

【0060】実施例4

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量2000のボ リ(エチレンオキシド)グリコール付加物600部、ナ フタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル394部、5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム塩29部、エ チレングリコール396部および触媒として酢酸カルシ ウム2.8部を仕込み、窒素流入下180℃で2時間か 10 けて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで 5 mmHqの減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出物 を除去しながら、210℃にて2時間反応を進行させ た。更に、触媒としてテトラブチルチタネート1.5部 を加え、250℃まで昇温した。次いで0.1mmHqの減 圧下で3時間反応させた後、窒素加圧下ストランド状に 取り出し、ペレタイズを行うことによって、ペレット状 のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤 Dと称する。この帯電防止剤Dについて、実施例1と同 様に測定した溶融粘度は298Pa·sであった。

【0061】実施例5

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量6000のビ スフェノールA・ポリ (エチレンオキシド) グリコール 付加物598部、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジ メチル380部、5-スルホテレフタル酸ジメチルナト リウム塩29部、エチレングリコール389部および触 媒として酢酸カルシウム2.5部を仕込み、窒素流入下 180℃で2時間かけて、メタノールを除去しながら攪 拌を続けた。次いで7mmHgの減圧下で過剰のエチレング リコール等の留出物を除去しながら、210℃にて2時 間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチ タネート1.8部を加え、250℃まで昇温した。次い で0.1mmHgの減圧下で2時間反応させた後、窒素加圧 下ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことによ って、ペレット状のポリエーテルを得た。以下とれを帯 電防止剤Eと称する。との帯電防止剤Eについて、実施 例1と同様に測定した溶融粘度は341Pa・sであっ

【0062】実施例6

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量600のポリ (エチレンオキシド)グリコール付加物615部、ナフ タレンー2.6−ジカルボン酸ジメチル419部、スル ホイソフタル酸ジメチルカリウム塩35部、エチレング リコール432部および触媒として酢酸カルシウム0. 8部を仕込み、窒素流入下180℃で2時間かけて、メ タノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで10mmHg の減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出物を除去 しながら、210℃にて2時間反応を進行させた。更 に、触媒としてテトラブチルチタネート1.9部を加え、250℃まで昇温した。次いで0.1 mmHqの減圧下で5時間反応させた後、窒素加圧下ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことによって、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤Fと称する。この帯電防止剤Fについて、実施例1と同様に測定した溶融粘度は248Pa・sであった。

16

【0063】実施例7

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量3000のポ リ(エチレンオキシド)グリコール付加物604部、ナ フタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル430部、エ チレングリコール420部および触媒として酢酸カルシ ウム1.8部を仕込み、窒素流入下180℃で2時間か けて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで 10mmHgの減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出 物を除去しながら、210℃にて2時間反応を進行させ た。更に、触媒としてテトラブチルチタネート1.9部 を加え、250℃まで昇温した。次いで0.1mmHgの減 20 圧下で5時間反応させた後、窒素加圧下ストランド状に 取り出し、ペレタイズを行うことによって、ペレット状 のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤 Gと称する。との帯電防止剤Gについて、実施例1と同 様に測定した溶融粘度は284Pa・sであった。

【0064】比較例1

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量1011のポ リエチレングリコール608部、テレフタル酸ジメチル 429部、エチレングリコール420部および触媒とし て酢酸カルシウム2.8部を仕込み、窒素流入下180 [™]Cで2時間かけて、メタノールを除去しながら攪拌を続 けた。次いで10mmHqの減圧下で過剰のエチレングリコ ール等の留出物を除去しながら、210℃にて2時間反 応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチタネ ート1.8部を加え、250℃まで昇温した。次いで 0. 4 mmHgの減圧下で3時間反応させた後、窒素加圧下 ストランド状に取り出し、ペレタイズを行うことによっ て、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下と れを帯電防止剤Gと称する。この帯電防止剤Hについ 40 て、実施例1と同様に測定した溶融粘度は、80Pa・ s であった。

【0065】比較例2

温度調節器、窒素導入管、撹拌装置(ダブルヘリカル 翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量572のポリ (エチレンオキシド)グリコール552部、ヘキサメチ レンジアミンとアジピン酸からあらかじめ調製したナイ ロン6・6塩(AH塩)80部、アジピン酸141部お よび触媒としてテトラブチルチタネート0.8部を仕込 み、窒素流入下220℃で1時間加熱撹拌した後、26 500℃、1mm+c以下の減圧下で6時間反応を進行させた。

反応後、実施例1と同様の操作により、ペレット状のポ リエーテルエステルアミドを得た。以下これを帯電防止 剤 I と称する。この帯電防止剤 H について、実施例 1 と 同様に測定した溶融粘度は、82Pa·sであった。 【0066】実施例8~23および比較例3~13 各成分を下記第1表~第7表に示す割合で混合し、 (株) 東洋精機製作所製25mm2軸押出機を用いて、 PC系は270℃で、ABSおよびHIPS系は220 °Cで、PBT系は250°Cで、混練押出した。得られた ペレットを(株)山城精機製1オンス射出成形機を用 い、ABS系はシリンダー温度230℃にて、HIPS 系は220℃にて、PBT系は260℃にて、PC系は 265℃にて、各試験片を作成し、次の各評価を行っ た。評価結果を第1表~第7表に示す。

【0067】(1)落錘衝擊試験

ASTM D-3763に準拠して、計装化落錘衝撃試 験装置Dynatup (General Research Corporation製 GRC 730-I型)を80×80×3mmの平板を試験板とし て用いて実施した。

(2) 帯電防止性能試験

* 8 0 × 8 0 × 3 m m の平板を2 3 ℃、相対湿度5 0 % で 24時間状態調整後、SM-8210型超絶縁計(東亜 電波工業(株)製)を用いて表面固有抵抗を測定した。 測定値の単位はΩ/□である。

(3)透明性試験

JIS K7105に準拠して、30×30×3mmの 平板を試験板としてヘイズメーター(日本電色工業

(株) 製 型式ND-1001DP) を用いて、全光線 透過率 (%) を測定した。

【0068】尚、表中、PCは、三菱エンジニアリング ブラスチック (株) 製「S-3000」を、PSは、大 日本インキ化学工業(株)製「ディックスチレンGR-3500」を、PMMAは、三菱レイヨン(株)製「ア クリペットMD」を、PBTは、大日本インキ化学工業 (株) 製「ブラナックBT-1000」を、SMAAは スチレン/メタアクリル酸(85/15)共重合物を、 また、DBSは竹本油脂(株)製ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウムを表す。

[0069]

【表1】 **≭**20

第 1 安					
		实施例			
	項目	8	9	10	11
組	PC (部)	9.0	9 0	90	9.0
	帯電防止剤	A	В	С	D
成	(部)	10	10	10	10
Dyn	atup				
_	エネルギー/J_	70.8	70.3	70.8	70.1
表面	i固有抵抗		1		ļ
	水洗前	5 × 1 0 12	6×101	7 × 1 0 12	6 × 1 0 12
1	水洗後	5×10'	5 × 1 0 12	7 × 1 0 13	6 × 1 0 12
	3ヶ月後	6 × 1 0 12	6×1012	7×1012	6×1012
수심	(線透過率(%)	7.4	7 5	76	77

[0070]

※ ※【表2】

	第 2 表					
		実施例				
項目 12 13 14				15		
組	PC (部)	90	9 0	9.0	8.5	
	带電防止剤	E	F	G	C	
成	(部)	10	10	10	1 5	
Dynatup				69.9	67.7	
全エネルギー/J 表面固有抵抗		81.9	69.8			
	水洗前	7 × 1 0 12	8 × 1 0 12	9×1012	5 × 1 0 12	
	水洗後	7 × 1 0 12	8 × 1 0 12	9×10'2	5 × 1 0 12	
L	3ヶ月後	6 × 1 0 12	8 × 1 0 12	9 × 1 0 12	5 × 1 0 12	
全头	· 線透過率(%)	73	7 3	7 2	7 1	

		, ss	3 300		
			<u>実</u> 施(2	1	
	項目	1.6	17	1.8	19
	PC (部)	90	9 0	_	_
粗	PS (部)	-		87	_
ĺ	PMMA (部)	_		_	90
ł	带電防止剤	A	С	A	Α
成	(部)	10	10	10	10
	DBS (部)	0.4	0.4	_	_
L	SMAA (部)	_		3	L —
Dyt	natup				
全工	ネルギー/J	69.8	68. 9	2. 5	1. 5
表面固有抵抗					
水洗前		8 × 1 0 1°	9×10'	4×101	2 × 1 0 '°
水洗後		2×10"	2 × 1 0 ''	6×10'°	4×10'
3ヶ月後		1×10"	1×10"	6×10"	4×1010
全光	線透過率(%)	7 1	7 4	8 3	8 8

[0072]

* *【表4】

7 4 2					
	医筋例				
L_	項目	20	2 1	22	2 3
	PC (部)	-		9 0	90
組	PS (部)	87	-	_	_
	PMMA (部)		90	_	<u> -</u>
	带電防止剤	С	E	G	G
成	(部)	1.0	10	10	10
	DBS(部)	_	-	2	1. 6
	SMAA (部)	3	_		_
Dyn	atup				
全エ	ネルギーノJ	1. 3	2. 1	68.5	68.4
表面	固有抵抗				
	水洗前	2×10'°	2 × 1 0 1°	5 × 10 '°	4×10'°
	水洗後	4×101°	3×10'°	7×10'°	7×10"
L	3ヶ月後	4×10'°	3 × 1 0 1°	7×10'°	6×101°
全光	線透過率(%)	8 1	8 8	7 0	72

【0073】 【表5】

40

	第 5 表					
			比較例			
	項	8	3	4		
	PC	(部)	100	_		
組	PS	(部)		100		
成	帯電防.	止剤	_	_		
		(部)	_			
Dyn	atup					
<u></u>	エネル	ギーノ」	72.7	2.6		
表面	表面固有抵抗					
水洗前		1 × 101	1×101			
水洗後		1 × 10'	1 × 1 0 1			
	3ヶ月後		1 × 1016	1 × 1 0 14		
全光	線透過	事 (%)	8.8	8 9		

【表6】

	第 6 委					
		比 較 例				
	項目	7	8	9	10	
組	PC (部)		90	90	_	
	PS (部)	_	_	_	8 7	
	PMMA (部)	100	_			
	带電防止剤	-	1	н	1	
成	(部)	_	10	10	10	
	SMAA (部)	_	_		3	
Dyt	natup					
4	エネルギー/J	1.8	59.2	50.0	2. 2	
表面	面有抵抗					
	水洗前	1 × 1 0 1°	8 × 1 0 1 1	2 × 1 0 15 3	7 × 1 0 19	
	水洗後	1 × 1 0 '*	8×1016	×10'	1×10'4	
	3ヶ月後	1 × 1 0 1°	8 × 1 0 15	2 × 1 0 18	1 × 1 0 14	
全分	·線透過率(%)	9 2	2 2	21	20	

[0075]

* *【表7】

	<u> </u>	7		
		£	. 較例	
l	項目	1 1	1 2	1 3
組	PC (部)	_	90	90
	PS (部)	-		- 1
	PMMA (部)	90		
	带電防止剤	н	1	н
成	(部)	10	10	10
	SMAA (部)			
Dyı	aatup			
_ ₫	ミエネルギー/J	1.6	45.2	60.2
表面	面有抵抗			
	水洗前	3×10'4	4×10"	9×10'
	水洗後	5 × 1 0 ' 4	4×10'	9×10'
	3ヶ月後	5 × 1 0 14	4×101	9×10'5
全力	光線透過率(%)	22	23	2 0

[0076]

【発明の効果】本発明の帯電防止剤は、熱可塑性樹脂に対し、優れた透明性、帯電防止効果及びその持続性を与えることができる。また、本発明の帯電防止性樹脂組成

物は、優れた帯電防止性と透明性とを有し、更に機械的 強度や透明性に優れるため電化製品のハウジング材、電 気製品の部品、自動車部品、包装材料、家具等に有用で ある。